

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-313884

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02	J			
27/045	M			
C 0 1 B 3/04	A			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-133593

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(71) 出願人 000139023  
株式会社リケン  
東京都千代田区九段北1丁目13番5号  
(72) 発明者 奥脇 昭嗣  
仙台市太白区山田羽黒台31番9号  
(72) 発明者 佐藤 次雄  
宮城県多賀城市新田字新後1番4号  
(72) 発明者 吉岡 敏明  
仙台市太白区向山一丁目13番17号  
(72) 発明者 正木 克彦  
仙台市太白区八木山緑町16番3号  
(74) 代理人 弁理士 高石 橘馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水の光分解用触媒及びそれを用いた水素の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水溶液中で安定に働き、しかも太陽光で効率よく水素を製造することのできる水の光分解用触媒、及びそれを用いた水素製造方法を提供する。

【構成】 Ptを0.05～5重量%担持した $Cd_{1-x}Zn_xS$  (ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$  である。) からなる半導体を陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接してなる水の光分解用触媒であり、太陽光により励起されて水を分解し、水素を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 太陽光により励起される半導体を陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接してなる水の光分解用触媒において、前記半導体がPtを0.05～5重量%担持した $Cd_{1-x}Zn_xS$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ である。）からなることを特徴とする光分解用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載の水の光分解用触媒において、前記陽イオン交換性層状化合物が、 $H_2Ti_4O_9$ 、 $H_4Nb_6O_{17}$ 、 $HBiNb_2O_7$ 、 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 及び $HNb_3O_8$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物からなり、前記陰イオン交換性層状化合物が、 $[M(II)_{1-y}M(III)_y(OH)_2](CO_3)_{y/2}$ （ただし、M(II)は、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 及び $Co^{2+}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であり、M(III)は、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 及び $Fe^{3+}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であり、 $0.17 \leq y \leq 0.33$ である。）からなることを特徴とする光分解用触媒。

【請求項3】 太陽光により励起される半導体を陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接してなる光分解用触媒を水溶液に添加し、前記水溶液に光を照射することによって分解し、もって水素を製造する水素の製造方法において、前記水溶液がアルカリ化合物及び／又はアルコールを含有し、前記半導体がPtを0.05～5重量%担持した $Cd_{1-x}Zn_xS$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ である。）からなり、前記陽イオン交換性層状化合物が、 $H_2Ti_4O_9$ 、 $H_4Nb_6O_{17}$ 、 $HBiNb_2O_7$ 、 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 及び $HNb_3O_8$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物からなり、前記陰イオン交換性層状化合物が、 $[M(II)_{1-y}M(III)_y(OH)_2](CO_3)_{y/2}$ （ただし、M(II)は、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 及び $Co^{2+}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であり、M(III)は、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 及び $Fe^{3+}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であり、 $0.17 \leq y \leq 0.33$ である。）からなることを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項3に記載の水素の製造方法において、前記アルカリ化合物が、 $Na_2S$ 、 $Na_2SO_3$ 、 $Na_2S_2O_3$ 及び $NaNO_2$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物からなり、前記アルコールが、2-アミノエタノール、メタノール及びエタノールからなる群から選ばれた少なくとも1種のアルコールからなることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水の光分解用触媒及びそれを用いた水素の製造方法に関し、特に太陽光によって効率良く水を光分解する触媒及びそれを用いた水素の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、半導体を電極として用い、水を光分解することにより水素を製造する方法が見出され、光エネルギーを化学エネルギーに変換する方法が提案されている。このように、水を水素と酸素に光分解することのできる半導体の代表的なものとして、 $TiO_2$ 及び $SrTiO_3$ 等が知られている。

【0003】 しかしながら、それらの半導体はいずれも3eV以上の大きいバンドギャップを有するため、太陽光はほとんど利用できないという問題がある。太陽エネルギーの利用効率の向上のためには、3eV未満のバンドギャップを有する半導体が望まれるが、一般的にバンドギャップの小さい半導体は触媒活性が小さく、また溶液中で溶解しやすいため、化学的な安定性に劣るという欠点がある。

【0004】 したがって、本発明の目的は、水溶液中で安定に働き、しかも太陽光で効率よく水素を製造することのできる水の光分解用触媒、及びそれを用いた水素製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、太陽光によって励起される白金を担持した半導体を、陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接したものを水の光分解用触媒として利用すれば、アルカリ化合物又はアルコール等の水溶液中で安定であるとともに、太陽光によって効率よく水を光分解し、水素を製造することができることを発見し、本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明の水の光分解用触媒は、太陽光により励起される半導体を陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接してなり、前記半導体がPtを0.05～5重量%担持した $Cd_{1-x}Zn_xS$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ である。）からなることを特徴とする。

【0007】 また、太陽光により励起される半導体を陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接してなる光分解用触媒を水溶液に添加し、前記水溶液に光を照射することによって分解し、もって水素を製造する本発明の水素製造方法は、前記水溶液がアルカリ化合物及び／又はアルコールを含有し、前記半導体がPtを0.05～5重量%担持した $Cd_{1-x}Zn_xS$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ である。）からなり、前記陽イオン交換性層状化合物が、 $H_2Ti_4O_9$ 、 $H_4Nb_6O_{17}$ 、 $HBiNb_2O_7$ 、 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 及び $HNb_3O_8$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物からなり、前記陰イオン交換性層状化合物が、

$[M(II)_{1-y}M(III)_y(OH)_2](CO_3)_{y/2}$ （ただし、M(II)は、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 及び $Co^{2+}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種

の金属であり、M(III)は、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 及び $Fe^{3+}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であり、 $0.17 \leq Y \leq 0.33$ である。)からなることを特徴とする。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

#### 〔1〕光分解用触媒の構成

本発明の光分解用触媒は、太陽光により励起される半導体(a)を陽イオン交換性層状化合物(b)又は陰イオン交換性層状化合物(c)に包接してなる。

#### 【0009】(a) 半導体

半導体は、太陽光により励起されるものであり、具体的にはPtを0.05～5重量%担持した $Cd_{1-x}Zn_xS$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ である。)からなる。 $x=0$ の場合 $Cd_{1-x}Zn_xS$ はCdSであり、 $x=1$ の場合 $ZnS$ である。好ましいXの範囲は、0.05～0.3である。

【0010】上記 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 半導体は、太陽光で励起され、包接された層状化合物への電子移動が起こり、荷電分離が起こることによって、水分解の触媒活性を示す。 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 半導体にPtを担持することにより、その触媒活性が著しく向上する。Ptを担持した $Cd_{1-x}Zn_xS$ 半導体は効率良く水を分解するが、水溶液に溶解しやすく安定性が低いため、以下説明するイオン交換性層状化合物の層間に包接する。

#### 【0011】(b) 陽イオン交換性層状化合物

陽イオン交換性層状化合物は、層状の格子間に有する陽イオンを、化合物の外部の陽イオンと交換できればいかなるものでもよいが、具体的には $H_2Ti_4O_9$ 、 $H_4Nb_6O_{17}$ 、 $HBiNb_2O_7$ 、 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 及び $HNb_3O_8$ 等が好ましく、特に $H_2Ti_4O_9$ 及び $H_4Nb_6O_{17}$ が好ましい。

【0012】上記陽イオン交換性層状化合物は、 $K_2Ti_4O_9$ 、 $K_4Nb_6O_{17}$ 、 $KBiNb_2O_7$ 、 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 及び $KNb_3O_8$ の粉末を0.1～10Nの塩酸等の水溶液中に1～24時間分散させ、層間の $K^+$ を $H^+$ にイオン交換することにより得られる。

#### 【0013】(c) 陰イオン交換性層状化合物

陰イオン交換性層状化合物は、層状の格子間に有する陰イオンを、化合物の外部の陰イオンと交換できればいかなるものでもよいが、具体的には層状複水酸化物である

$[M(II)_{1-y}M(III)_y(OH)_2](CO_3)_{y/2}$ (ただし、M(II)は、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 及び $Co^{2+}$ からなる群から選ばれた1種の金属であり、M(III)は、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 及び $Fe^{3+}$ からなる群から選ばれた1種の金属であり、 $0.17 \leq Y \leq 0.33$ である。)が好ましい。Yが0.17未満では、 $Mg(OH)_2$ や $MgCO_3$ が混入し、0.33を超えると $Al(OH)_3$ が混入する。

#### 【0014】〔2〕光分解用触媒の製造方法

本発明の光分解用触媒は、以上説明した半導体を、(1)陽イオン交換性層状化合物に包接させるか、または(2)

陰イオン交換性層状化合物に包接させたあと、白金を担持してなるが、その具体的な製造方法をそれぞれについて説明する。

#### 【0015】(1) 陽イオン交換性層状化合物への包接

$K_2Ti_4O_9$ 、 $K_4Nb_6O_{17}$ 、 $KBiNb_2O_7$ 、 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 及び $KNb_3O_8$ 等の層状化合物を塩酸等の水溶液中に1～24時間分散させて得られた $H_2Ti_4O_9$ 、 $H_4Nb_6O_{17}$ 、 $HBiNb_2O_7$ 、 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 及び $HNb_3O_8$ 等の陽イオン交換性層状化合物を、 $n$ -ヘキサン等の有機溶媒に分散させる。次いで $n-C_8H_{17}NH_2$ や $n-C_3H_7NH_2$ 等のアルキルアミンを添加し、室温以上かつ $n$ -ヘキサン等の有機溶媒の沸点未満の温度下で1時間～1週間反応させ、層間の $H^+$ をアルキルアンモニウムイオンとイオン交換する。

【0016】得られた化合物を、 $Cd^{2+}$ 及び/又は $Zn^{2+}$ の塩(酢酸塩等)の水溶液に懸濁し、室温以上かつ水溶液の沸点(約100℃)未満の温度下で1時間～1週間反応させ、層間のアルキルアンモニウムイオンと、 $Cd^{2+}$ 及び/又は $Zn^{2+}$ とをイオン交換する。その化合物を乾燥させることなく0～60℃程度の温度下で、0.5～2時間 $H_2S$ と反応させ、層間の $Cd^{2+}$ 及び/又は $Zn^{2+}$ を $Cd_{1-x}Zn_xS$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ である。)とする。なお、Xの値は水溶液中の $Cd^{2+}$ と $Zn^{2+}$ の組成比を変えることにより調整することができる。

【0017】陽イオン交換性層状化合物に包接する半導体の比率としては、陽イオン交換性層状化合物を100重量部としたとき、1～50重量部が好ましく、特に10～20重量部が好ましい。

#### 【0018】(2) 陰イオン交換性層状化合物への包接

$[M(II)_{1-y}M(III)_y(OH)_2](CO_3)_{y/2}$ (ただし、M(II)は、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 及び $Co^{2+}$ からなる群から選ばれた1種の金属であり、M(III)は、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 及び $Fe^{3+}$ からなる群から選ばれた1種の金属であり、 $0.17 \leq Y \leq 0.33$ である。)等の層状複水酸化物を、450～800℃で0.1～1時間仮焼し、岩塩構造型酸化物とする。

【0019】得られた酸化物を、 $Cd^{2+}$ 及び/又は $Zn^{2+}$ を含むキレート化剤(EDTA等)の水溶液に懸濁し、約60℃で1～24時間攪拌して層間に $Cd(EDTA)^{2-}$ 及び/又は $Zn(EDTA)^{2-}$ をインターカレートした層状複水酸化物とする。その化合物を0.5～2時間 $H_2S$ ガスと反応させるか、または0.5～2時間硫化アルカリ( $Na_2S$ 等)の水溶液と反応させ、層間の $Cd(EDTA)^{2-}$ 及び/又は $Zn(EDTA)^{2-}$ を $Cd_{1-x}Zn_xS$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ である。)とする。なお、Xの値は上記水溶液中の $Cd^{2+}$ と $Zn^{2+}$ の組成比を変えることにより調整することができる。

【0020】陰イオン交換性層状化合物に包接する半導体の比率としては、陰イオン交換性層状化合物を100

重量部としたとき、5～50重量部が好ましく、特に10～30重量部が好ましい。

#### 【0021】(3) Ptの担持

上記(1)又は(2)で作成した層間包接光触媒をメタノール水溶液に分散した後、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 及び／又は $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ と $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ とを投入して溶解させ、約50℃程度の温度で浸透させた後、100W前後の水銀灯の波長400nm以上の光で照射して、層間にPtを析出させる。Ptの担持量は $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ の0.05～5重量%であり、好ましくは0.5～2.0重量%である。この方法でPtの担持を行えば、Ptが $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ に近接して担持され、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ の触媒活性を高めることができる。

#### 【0022】[3] 水素の製造方法

上記光分解用触媒を使用した本発明の水素の製造方法を以下説明する。光分解する水溶液としては、アルカリ化合物の水溶液、アルコール水溶液等を使用するのが好ましく、またそれらの混合水溶液を使用してもよい。アルカリ化合物としては、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及び $\text{NaNO}_2$ 等が好ましく、それらの混合物であつてもよい。濃度は0.1～1mol/リットルが好ましい。また、アルコールとしては、2-アミノエタノール、メタノール、エタノール等が好ましく、それらを混合したものであつてもよい。濃度は0.1～1mol/リットルが好ましい。

【0023】上記水溶液に本発明の光分解用触媒を添加する。光分解用触媒の添加量は、0.5～5mg/cm<sup>2</sup>が好ましく、特に1～3mg/cm<sup>2</sup>が好ましい。このように光分解用触媒を添加した水溶液に光を照射することによって水が分解し、水素が発生する。照射する光の波長は550nm以下が好ましい。太陽光の波長は350～2000nm程度であるため、本発明では太陽光を照射してもよい。また、水溶液の温度は25～60℃が好ましい。

#### 【0024】

【作用】上述したように、本発明の光分解用触媒は、太陽光によって励起される半導体を陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接してなるので、バンドギャップは約2.4～3.0eVであり、400～550nm程度の波長の光の照射により励起して、水の光分解に対する高い触媒活性を示す。また、本発明の光分解用触媒は水溶液中でもほとんど溶解することがなく、化学的に安定している。

#### 【0025】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

固相法により調製した $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の粉末を100℃、1Nの塩酸水溶液中に1時間分散させ、陽イオン交換性層状化合物 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ を得た。これをn-ヘキ

サン中に分散させ、イオン交換量で $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の5倍の量の $n\text{-C}_6\text{H}_{17}\text{NH}_2$ を添加し、50℃で3日間反応させ、層間の $\text{H}^+$ をオクチルアンモニウムイオンとイオン交換した。

【0026】得られた化合物を、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の混合水溶液（イオン交換すべき量の20倍の $\text{Cd}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ を含有）に懸濁し、50℃で3日間反応させて層間のオクチルアンモニウムイオンと、 $\text{Cd}^{2+}$ 及び $\text{Zn}^{2+}$ とをイオン交換した。得られた化合物を乾燥させることなく25℃で1時間 $\text{H}_2\text{S}$ と反応させ、 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ を層間に包接した光分解用触媒 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ を得た。この光分解用触媒のバンドギャップを測定したところ、2.63eVであった。この触媒をメタノール水溶液に分散した後、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ と $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ とを投入して溶解させ、約50℃程度の温度で浸透させた後、約100Wの水銀灯の波長400nm以上の光で照射して、層間にPtを析出させて、 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ の1重量%担持した。Ptを担持した光分解用触媒 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ のバンドギャップを測定したところ、2.98eVであった。

#### 【0027】実施例2～8

実施例1で得られた光分解用触媒 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 1gを、それぞれ $\text{Na}_2\text{S}$ （実施例2）、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ （実施例3）、2-アミノエタノール（実施例4）、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ （実施例5）、 $\text{NaNNO}_2$ （実施例6）、メタノール（実施例7）及びエタノール（実施例8）の水溶液（0.1Mの濃度、60℃）400cm<sup>3</sup>に添加し、波長が400nm以上の100W高圧水銀ランプの光を照射した。このときの水素生成速度をそれぞれ表1に示す。

#### 【0028】比較例1

バルクの $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 1gを、0.1Mの $\text{Na}_2\text{S}$ 水溶液（60℃）400cm<sup>3</sup>に添加し、実施例2と同様にして光を照射した。このときの水素生成速度を表1に示す。

#### 【0029】比較例2

実施例1と同様な方法で作成した $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 1gを、0.1Mの $\text{Na}_2\text{S}$ 水溶液（60℃）400cm<sup>3</sup>に添加し、実施例2と同様にして光を照射した。このときの水素生成速度を表1に示す。

#### 【0030】表1

実施例No.	水素生成速度 (mmol/h)
実施例2	1.05
実施例3	0.43
実施例4	0.35
実施例5	0.42
実施例6	0.29
実施例7	0.35
実施例8	0.30

比較例 1            0.025  
比較例 2            0.27

【0031】表1から明らかなように、 $H_4Nb_6O_{17}$ の層間にPtを担持した $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ を包接した本発明の光分解用触媒は、従来のバルクの $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ 及び $H_4Nb_6O_{17}/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ と比較して水の分解効率が高く、安定して水素を生成することができる。

\*

## \*【0032】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の光分解用触媒は、Ptを担持した半導体を、陽イオン交換性層状化合物又は陰イオン交換性層状化合物に包接してなるため、水溶液中でも安定性に優れるとともに、太陽光によって効率よく水を光分解し、水素を製造することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 清英  
埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内